

517, 171
Rec'd PCT/DTO

07 DEC 2004

(12) NACH DEM VERTRÄG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Dezember 2003 (24.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/106989 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **G01N 27/419**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE03/01639

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Mai 2003 (21.05.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 27 012.0 18. Juni 2002 (18.06.2002) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): ROBERT BOSCH GMBH [DE/DE]; Postfach 30 02 20, 70442 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): SCHUMANN, Bernd [DE/DE]; Hegelstr. 34, 71277 Rutesheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: ROBERT BOSCH GMBH; Postfach 30 02 20, 70442 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

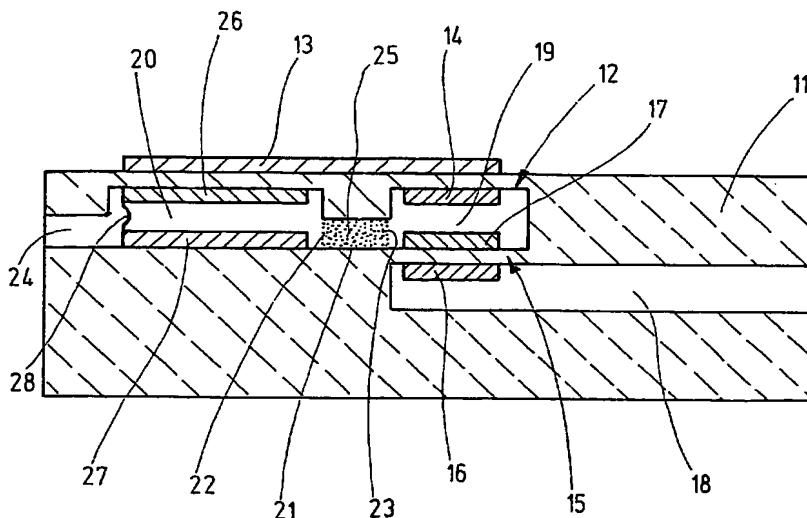
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SENSOR ELEMENT FOR A SENSOR FOR DETERMINING THE OXYGEN CONCENTRATION IN THE EXHAUST GAS OF INTERNAL COMBUSTION ENGINES

(54) Bezeichnung: SENSORELEMENT FÜR EINEN MESSFÜHLER ZUR BESTIMMUNG DER SAUERSTOFFKONZENTRATION IM ABGAS VON BRENNKRAFTMASCHINEN



WO 03/106989 A1

(57) Abstract: The invention relates to a sensor element for a sensor for determining the oxygen concentration in the exhaust gas of internal combustion engines, in particular for a broadband lambda probe. Said element comprises: a solid electrolyte (11), which forms a pump cell (12) with an internal electrode (14) located in a hollow chamber and an external electrode (13) that is exposed to the exhaust gas; an antechamber (20) that is configured in the solid electrolyte (11); and a diffusion channel (21) that is configured in the solid electrolyte (11), interconnects the antechamber (20) and hollow chamber (19) and is filled with a diffusion barrier (25). In order to prevent measuring inaccuracies of the sensor in the presence of extremely high quantities of hydrocarbons in the exhaust gas, a catalyst for oxidising hydrocarbons is located in the antechamber (20), said catalyst being configured in a preferred embodiment as an electrochemical catalyst comprising two electrically connected electrodes (26, 27).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



(57) Zusammenfassung: Es wird ein Sensorelement für einen Messfühler zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration im Abgas von Brennkraftmaschinen, insbesondere für eine Breitband-Lambdasonde, angegeben, das einen Festelektrolyten (11), der mit einer im einem Hohlraum (19) angeordneten Innenelektrode (14) und einer aussen dem Abgas ausgesetzten Aussenelektrode (13) eine Pumpzelle (12) bildet, eine im Festelektrolyten (11) ausgebildete Vorkammer (20) und einen im Festelektrolyten (11) ausgebildeten Diffusionskanal (21) aufweist, der Vorkammer (20) und Hohlraum (19) miteinander verbindet und mit einer Diffusionsbarriere (25) ausgefüllt ist. Zwecks Vermeidung von Messungenauigkeiten des Messfühlers bei sehr hohen Mengen von Kohlenwasserstoffen im Abgas ist in der Vorkammer (20) ein Katalysator zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen angeordnet, der gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung als elektrochemischer Katalysator mit zwei elektrisch untereinander verbundenen Elektroden (26, 27) ausgebildet ist.

Sensorelement für einen Meßfühler zur Bestimmung der
Sauerstoffkonzentration im Abgas von Brennkraftmaschinen

Stand der Technik

Die Erfindung geht aus von einem Sensorelement für einen Meßfühler zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration im Abgas von Brennkraftmaschinen, insbesondere für eine Breitband-Lambdasonde, nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Bei einem bekannten Sensorelement für eine Lambdasonde zur Bestimmung des sog. Lambda-Wertes als Maß für die Sauerstoffkonzentration im Abgas der Brennkraftmaschine (DE 198 57 471 A1) sind der die Innenelektrode der Pumpzelle aufnehmende Hohlraum, die Diffusionskammer mit Diffusionsbarriere und die Vorkammer ringförmig um eine in den vorzugsweise aus Zirkoniumoxid (ZrO_2) bestehenden, ionenleitenden Festelektrolyten eingebrachte Bohrung ausgebildet, so daß die Vorkammer eine zylindermantelförmige Zutrittsöffnung für das Abgas und der Diffusionskanal eine zylindermantelförmige Eintrittsöffnung von der Vorkammer her und eine zylinderförmige Austrittsöffnung zum Hohlraum hin

aufweist. Die Vorkammer hat dabei eine nur geringe radiale Tiefe, die mindestens so groß bemessen ist, daß ein die Bohrung im Festelektrolyten herstellendes Bohrwerkzeug beim Bohrprozeß nicht die innere Zylinderwand der Diffusionsbarriere berührt und dort die Poren der Diffusionsbarriere verschmiert, was zu einer Veränderung des Diffusionswiderstandes der Diffusionsbarriere führen würde.

Bei hohen Anteilen an un- oder teilverbrannten Kohlenwasserstoffen im Abgas, wie sie beispielsweise bei der Kraftstoff-Nacheinspritzung zur Rußfiltergenerierung bei Dieselmotoren entstehen, leidet die Genauigkeit der Messung des Meßföhlers unter den unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten von Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff beim Durchgang durch die Diffusionsbarriere. Je nach Art der Kohlenwasserstoffe haben diese unterschiedlich große Moleküle und damit einen Diffusionskoeffizienten, der größer oder kleiner oder gleich dem von Sauerstoff ist. Großmolekulare Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Dekan, durchdringen die Diffusionsbarriere mit deutlich kleinerer Diffusionsgeschwindigkeit als Sauerstoff, so daß pro Zeiteinheit deutlich weniger Kohlenwasserstoffe durch die Diffusionsbarriere hindurchtreten und in den Hohlraum gelangen. In dem Hohlraum der Pumpzelle wird nach der Reaktion der Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff weniger Sauerstoff verbraucht, als es nach der Konzentration der Gasanteile im Abgas stöchiometrisch zu erwarten wäre. Der Meßföhler mißt also eine zu hohe Sauerstoffkonzentration. Umgekehrt durchdringen kleinmolekulare Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Methan, die Diffusionsbarriere mit größerer Geschwindigkeit als Sauerstoff. In den Hohlraum werden also mehr Kohlenwasserstoffe eintreten und auch mehr Sauerstoff

abreagieren, als dies nach der Konzentration im Abgas zu erwarten wäre. Der Meßfühler mißt daher eine zu niedrige Sauerstoffkonzentration.

Vorteile der Erfindung

Das erfindungsgemäße Sensorelement mit den Merkmalen des Anspruchs 1 hat den Vorteil, daß durch den der Diffusionsbarriere vorgeordneten Katalysator die Kohlenwasserstoffe effizient oxidieren. Damit enthält das durch die Diffusionsbarriere in den Hohlraum eindringende Abgasvolumen keine unverbrannten Kohlenwasserstoffe mit von den Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs abweichenden Diffusionskoeffizienten, so daß das stöchiometrische Verhältnis des Sauerstoffs noch vor der Diffusionsbarriere eingestellt und in dem in dem Hohlraum vorhandenen Abgasvolumen nicht mehr verändert wird, der Meßfühler also korrekte Lambdawerte liefert.

Durch die in den weiteren Ansprüche aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen des im Anspruchs 1 angegebenen Sensorelements möglich.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der Katalysator in der Vorkammer als elektrochemischer Katalysator betrieben, wozu in der Vorkammer an zwei gegenüberliegenden Kammerwänden räumlich beabstandete und elektrisch miteinander verbundene Elektroden aus einem elektrisch leitfähigen Material angeordnet sind, das im wesentlichen ein Edelmetall, z. B. Platin, Rhodium, Palladium, und/oder eine Legierung davon enthält, wobei dem

Elektrodenmaterial noch ein Zusatz von oxidationsförderndem Oxid, z.B. Aluminiumoxid oder Ceroxid, hinzugefügt sein kann.

Gemäß alternativen Ausführungsformen der Erfindung wird der elektrochemische Katalysator entweder während des Betriebs des Meßfühlers permanent oder zeitbegrenzt, z.B. nur bei der Kraftstoffnacheinspritzung, an Gleichspannung gelegt oder die elektrische Leitfähigkeit der Vorkammerelektroden lediglich dazu benutzt, die Elektroden als Katalysator zu formieren. Im ersten Fall werden die Vorkammerelektroden so betrieben, daß elektrochemisch Sauerstoff in die Vorkammer gepumpt wird, der dann die Kohlenwasserstoffe effizient oxidiert. Hierzu werden die Vorkammerelektroden anodisch belastet, wozu eine Gleichspannung mit einem gegenüber der Außenelektrode der Pumpzelle höheren Potential an die Vorkammerelektroden gelegt wird. Im zweiten Fall der Formierung wird eine kathodischer Strom an die Vorkammerelektroden gelegt, wozu die Vorkammerelektroden mit einem gegenüber der Außenelektrode der Pumpzelle niedrigeren Potential beaufschlagt werden. Dieser kathodischer Strom fließt für einige Minuten bei einer Spannung, die über der Zersetzungsspannung des Festelektrolytmaterials liegt. Dadurch bildet sich auf der Oberfläche der Vorkammerelektroden elektrochemisch ein Cermet aus dem Elektrodenmetall und dem Zirkoniumoxid des Festelektrolyten, das den Vorkammerelektroden eine sehr gute katalytische Aktivität verleiht. Vorzugsweise wird dabei das Sensorelement einer Temperatur zwischen 800°C – 1200°C ausgesetzt.

Die Formierung des Katalysators wird nach dem Sinterprozeß des Sensorelements durchgeführt und kann auf eine einmalige Formierung beschränkt bleiben. In diesem Fall ist es nicht

erforderlich eine Anschlußleitung für die Vorkammerelektroden aus dem Sensorelement herauszuführen, da die Vorkammerelektroden bei der einmaligen Formierung durch die Zutrittsöffnung in der Vorkammer hindurch kontaktiert werden können. Es ist jedoch auch möglich, die Formierung des Katalysators in der Vorkammer auch während des Gebrauchs des Meßfühlers von Zeit zu Zeit wiederkehrend vorzunehmen. In diesem Fall ist eine zu den Vorkammerelektroden führende Anschlußleitung vorzusehen, die mit dem Steuergerät des Meßfühlers zu verbinden ist.

Zeichnung

Die Erfindung ist anhand eines in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels im folgenden näher beschrieben. Dabei zeigt die Zeichnung in schematischer Darstellung einen Querschnitt eines Sensorelements für einen als Breitband-Lambdasonde ausgebildeten Meßfänger.

Beschreibung des Ausführungsbeispiels

Das in der Zeichnung schematisch skizzierte Sensorelement für einen als Breitband-Lambdasonde ausgebildeten Meßfänger zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration im Abgas von Brennkraftmaschinen weist einen den Sensorkörper bildenden Festelektrolyten 11 auf, der z.B. aus yttriumstabilisiertem Zirkoniumoxid besteht und üblicherweise schichtförmig aus einzelnen Keramikschichten zusammengesetzt ist, die durch einen Sinterprozeß miteinander verbunden werden. Auf die Darstellung der einzelnen Keramikschichten ist verzichtet worden.

In dem Festelektrolyten 11 ist eine nach dem Grenzstromprinzip arbeitende Pumpzelle 12 mit Außenelektrode 13 und Innenelektrode 14 sowie eine Meß- oder Nernstzelle 15 mit einer Referenzelektrode 16 und einer Nernst- oder Meßelektrode 17 ausgebildet. Die Referenzelektrode 16 ist in einem im Festelektrolyten 11 ausgebildeten Referenzkanal 18 angeordnet, der mit einem Referenzgas, vorzugsweise Luft, beaufschlagt ist. Alternativ kann die Referenzgasatmosphäre auch elektrochemisch erzeugt werden. In diesem Fall wird der Referenzkanal 18 durch eine nur sehr wenig gasdurchlässige Schicht ersetzt. In dem Festelektrolyten 11 ist weiter ein Hohlraum 19, eine dem Hohlraum 19 vorgelagerte Vorkammer 20 und ein die Vorkammer 20 mit dem Hohlraum 19 verbindender Diffusionskanal 21 ausgebildet, der eine Eintrittsöffnung 22 zur Vorkammer 20 hin und eine Austrittsöffnung 23 zum Hohlraum 19 hin aufweist. Die Vorkammer 20 weist eine Zutrittsöffnung 24 auf, durch die Abgas in die Vorkammer 20 einzutreten vermag. Der Diffusionskanal 21 ist mit einer Diffusionsbarriere 25 gefüllt, die beispielsweise aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder Zirkoniumoxid (ZrO_2) besteht und einen bestimmten Diffusionswiderstand aufweist. Dem Barrierematerial kann auch noch katalytisch aktives Material, wie Platin, beigemengt sein. In dem Hohlraum 19 sind die Meßelektrode 17 der Nernstzelle 15 und die Innenelektrode 14 der Pumpzelle 12 räumlich beabstandet angeordnet. Meßelektrode 17 und Innenelektrode 14 können elektrisch und mechanisch miteinander verbunden sein. Die geometrische Anordnung von Hohlraum 19 und Referenzkanal 18 ist dabei so getroffen, daß einerseits die Referenzelektrode 16 und die Meßelektrode 17 der Nernstzelle 15 und andererseits die Innenelektrode 14 und die Außenelektrode 13 der Pumpzelle 12 durch den Festelektrolyten 11 voneinander getrennt sind. Die

Außenelektrode 13 ist auf der Oberfläche des Festelektrolyten 11 angeordnet und bei Gebrauch des Meßfühlers dem Abgas ausgesetzt. Die Zutrittsöffnung 24 der Vorkammer 20 ist so festgelegt, daß der Zutrittsquerschnitt der Vorkammer 20 für das Abgas im Vergleich zum Zutrittsquerschnitt der Diffusionsbarriere 25 wesentlich größer ist und zwar mindestens so groß, daß der Zutrittsquerschnitt der Vorkammer 20 den Diffusionswiderstand der Diffusionsbarriere 25 für das Abgas nur wenig erhöht. Üblicherweise ist mit dem Festelektrolyten 11 noch ein auf einem Träger angeordneter Widerstandsheizer verbunden, um das Sensorelement auf die erforderliche Betriebsspannung aufzuheizen. Auf die Darstellung dieses Widerstandsheizers ist hier verzichtet worden.

Wie eingangs bereits beschrieben worden ist, beeinträchtigt ein hoher Anteil von un- oder teilverbrannten Kohlenwasserstoffen im Abgas die Meßgenauigkeit des Sensorelements, was zu Meßfehlern beim Lambdawert führt. Zur Vermeidung dieses Meßfehlers ist in der Vorkammer 20 ein Katalysator zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen angeordnet. Dieser Katalysator kann ein rein chemischer Katalysator sein, wozu die Vorkammer 20 mit einer Schüttung aus einem oxidationsfördernden Katalysatormaterial gefüllt ist. Als Katalysatormaterial eignet sich Zirkoniumoxid (ZrO_2), Platin (Pt), Rhodium (Rh) und Palladium (Pd).

Im dargestellten Ausführungsbeispiel des Sensorelements wird der Katalysator als elektrochemischer Katalysator betrieben, wozu in der Vorkammer 20 an zwei einander gegenüberliegenden Kammerwänden jeweils eine Elektrode 26 bzw. 27 aus einem elektrisch leitfähigen Material angeordnet ist. Die die

Elektroden 26, 27 tragenden Kammerwände sind parallel zueinander ausgerichtet und erstrecken sich parallel zu den Mittenachsen der Zutrittsöffnung 24 und der Eintrittsöffnung 22, die ihrerseits miteinander fluchten. Das Elektrodenmaterial besteht im wesentlichen aus Edelmetall, z.B. Platin, Rhodium, Palladium, und/oder einer Legierung davon, wobei noch oxidationsförderndes Oxid, z.B. Zirkoniumoxid (ZrO_2), Zeolith, Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder Cerioxid (Ce_2O_3), zur Verbesserung der katalytischen Wirkung zugesetzt sein kann. Die beiden Elektroden 26, 27 sind elektrisch leitend miteinander verbunden, was in der Zeichnung durch die Verbindungsleitung 28 symbolisiert ist. Während des Betriebs des Meßfühlers werden die Elektroden 26, 27 an ein gegenüber der Außenelektrode 13 der Pumpzelle 12 höheres Gleichspannungspotential gelegt. Dadurch werden elektrochemisch Sauerstoffionen aus dem Festelektrolyten 11 in die Vorkammer 20 gepumpt, die die Kohlenwasserstoffe, die in dem in die Vorkammer 20 eindringenden Abgasvolumen enthalten sind, effizient oxidieren. Damit treten keine unverbrannten Kohlenwasserstoffe durch die Diffusionsbarriere 25 hindurch, und das stöchiometrische Verhältnis der Sauerstoffkonzentration im Hohlraum 19 wird nicht verfälscht. Das Anlegen der Gleichspannung kann permanent erfolgen oder nur in Betriebsphasen der Brennkraftmaschine, in denen im Abgas ein hoher Anteil an un- oder teilverbrannten Kohlenwasserstoffen entsteht, z.B. bei der Kraftstoff-Nacheinspritzung zur Rußfiltergenerierung oder zur Aufheizung des Abgaskatalysators.

Im elektrischen Betrieb des elektrochemischen Katalysators wird ein Teil des in der Vorkammer 20 elektrisch erzeugten Sauerstoffs über die Zutrittsöffnung 24 wieder in das Abgas

austreten. Dieser Teil kann aber durch Vermessungen im Gasprüfständen numerisch bestimmt werden und wird bei der Berechnung des tatsächlichen Sauerstoffgehalts im Abgas aus dem Stromsignal der Pumpzelle 12 in Betracht gezogen.

In einer alternativen Ausführungsform des Sensorelements wird der elektrochemische Katalysator in der Vorkammer 19 nicht elektrisch betrieben, sondern die elektrische Leitfähigkeit der Elektroden 26, 27 dazu benutzt, die Elektroden 26, 27 als Katalysator zu formieren, da die Elektroden 26, 27 im allgemeinen im Cofiring hergestellt werden und infolge der hohen Sintertemperaturen, denen das Sensorelement bei der Herstellung ausgesetzt wird, eine schlechte katalytische Aktivität aufweisen. Zur Formierung des Katalysators wird an die Elektroden 26, 27 für einige Minuten eine über der Zersetzungsspannung des Zirkoniumoxids des Festelektrolyten 11 liegende Spannung, z.B. 1,3 - 2V gegen Luftreferenz, angelegt, so daß ein kathodischer Strom über die Elektroden 26, 27 fließt, und das Sensorelement einer Temperatur zwischen 800 - 1200°C ausgesetzt. Bei diesem Vorgang bildet sich auf elektrochemischem Weg auf der Oberfläche der Elektroden 26, 27 ein Cermet aus dem Elektrodenmaterial und dem Zirkoniumoxid, das eine hohe katalytische Aktivität besitzt. Diese Formierung kann ein einziges Mal nach der Sinterung des Sensorelements durchgeführt werden, kann jedoch auch bei Gebrauch des Meßfühlers wiederkehrend vorgenommen werden. Im letzten Fall ist eine zu den Elektroden 26, 27 führenden Anschlußleitung aus dem Sensorelement herauszuführen.

Die Erfindung ist nicht auf das beschriebene Sensorelement für eine Breitband-Lambdasonde mit Pumpzelle 12 und

Nernstzelle 15 beschränkt. So kann das Sensorelement auch für einen als sog. Magersonde konzipierten Meßfühler verwendet werden. In diesem Fall entfällt die Nernstzelle 15 mit ihrer Referenzelektrode 16 und Meßelektrode 17 sowie der Referenzkanal 18. Auch dieses nur noch die Pumpzelle 12 enthaltendes Sensorelement arbeitet nach dem Grenzstromprinzip.

Darüber hinaus ist es möglich, den Zwischenraum zwischen den in der Vorkammer 20 angeordneten Elektroden 26, 27 zusätzlich mit einem katalytisch aktiven Material zu füllen. Als Material kann - wie bei dem vorn beschriebenen chemischen Katalysator in der Vorkammer 20 - wiederum ZrO₂, Pt, Rh, Pd verwendet werden.

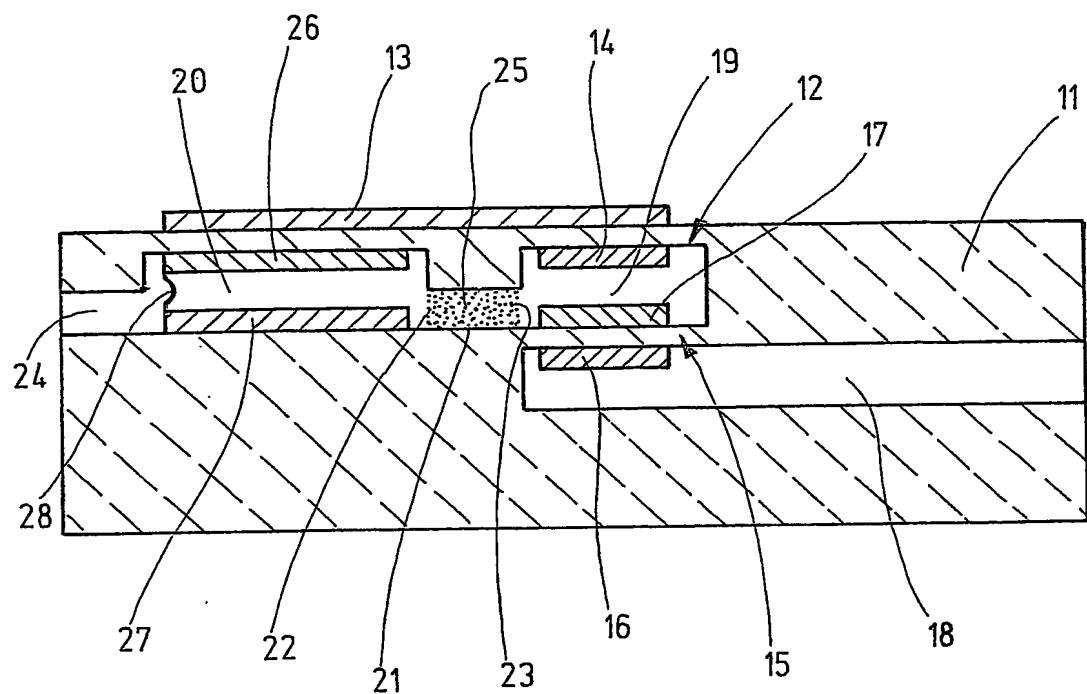
Ansprüche

1. Sensorelement für einen Meßfühler zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration im Abgas von Brennkraftmaschinen, insbesondere für eine Breitband-Lambdasonde, mit einem ionenleitenden Festelektrolyten (11), der mit einer in einem Hohlraum (19) im Festelektrolyten (11) angeordneten Innenelektrode (14) und einer außen auf dem Festelektrolyten (11) angeordneten, dem Abgas ausgesetzten Außenelektrode (13) eine Pumpzelle (12) bildet, mit einer im Festelektrolyten (11) ausgebildeten Vorkammer (20), die eine Zutrittsöffnung (24) für das Abgas aufweist, und mit einem im Festelektrolyten (11) ausgebildeten Diffusionskanal (21), der eine Eintrittsöffnung (22) zur Vorkammer (20) hin und eine Austrittsöffnung (23) zum Hohlraum (19) hin aufweist und mit einer Diffusionsbarriere (25) ausgefüllt ist, dadurch gekennzeichnet, daß in der Vorkammer (20) ein Katalysator zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen angeordnet ist.
2. Sensorelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein chemischer Katalysator ist.

3. Sensorelement nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorkammer (20) mit einer Schüttung aus einem oxidationsfördernden Katalysatormaterial gefüllt ist, z.B. Zirkoniumoxid, Platin, Rhodium oder Palladium.
4. Sensorelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator als elektrochemischer Katalysator betrieben ist.
5. Sensorelement nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zwei an gegenüberliegenden Kammerwänden der Vorkammer (20) angeordnete, miteinander elektrisch leitend verbundene Elektroden (26, 27) aus einem elektrisch leitfähigen Material aufweist, das im wesentlichen ein Edelmetall, vorzugsweise Platin, Rhodium, Palladium, und/oder eine Legierung davon enthält.
6. Sensorelement nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrodenmaterial ein oxidationsförderndes Oxid, z.B. Zirkoniumoxid, Zeolith, Aluminiumoxid oder Cerioxid, zugesetzt ist.
7. Sensorelement nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die die Elektroden (26, 27) tragenden Kammerwände der Vorkammer (20) parallel zu den Mittenachse der Zutrittsöffnung (24) der Vorkammer (20) und der Eintrittsöffnung (22) des Diffusionskanals (21) ausgerichtet sind und vorzugsweise daß die Mittenachse miteinander fluchten.

8. Sensorelement nach einem der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Zutrittsquerschnitt der Vorkammer (20) für das Abgas sehr viel größer ist als der Zutrittsquerschnitt an der Diffusionsbarriere (25) im Diffusionskanal (21).
9. Sensorelement nach einem der Ansprüche 5 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß während des Betriebs des Meßfühlers die Elektroden (26, 27) der Vorkammer (20) permanent oder zeitweise an einem gegenüber der Außenelektrode (13) der Pumpzelle (12) höheren Gleichspannungspotential liegen.
10. Sensorelement nach einem der Ansprüche 5 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächen der Elektroden (26, 27) in der Vorkammer (20) mit einem mittels eines elektrochemischen Formierprozesses aus dem Elektrodenmaterial und dem Material des Festelektrolyten (11) gebildeten Cermet überzogen sind.
11. Verfahren zum Formieren der Elektroden (26, 27) in der Vorkammer (20) im Sensorelement nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß an die Elektroden (26, 27) der Vorkammer (20) und an die Außenelektrode (13) der Pumpzelle (12) eine Gleichspannung mit einem an der Außenelektrode (13) höheren Potential zeitbegrenzt angelegt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Gleichspannung größer ist als die Zersetzungsspannung des Materials des Festelektrolyten (11).

13. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß während des Anlegens der Gleichspannung der Festelektrolyt (11) auf eine Temperatur zwischen 800 - 1200°C erwärmt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 - 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Zeitdauer der Gleichspannungsbelastung der Elektroden (26, 27) einige Minuten beträgt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 - 14, dadurch gekennzeichnet, daß das zeitbegrenzte Anlegen der Gleichspannung während des Gebrauchs des Meßfühlers wiederholt durchgeführt wird.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 03/01639

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G01N27/419

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 167 957 A (RIKEN KK) 2 January 2002 (2002-01-02) abstract page 4, line 24 -page 5, line 51; figure 1	1-15
A	EP 0 961 115 A (NGK SPARK PLUG CO) 1 December 1999 (1999-12-01) abstract page 3, line 26 -page 4, line 14; figure 3	1-15
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 02, 29 February 2000 (2000-02-29) & JP 11 326273 A (TOYOTA MOTOR CORP; NGK INSULATORS LTD), 26 November 1999 (1999-11-26) abstract ---- -/-	1-15

Further documents are listed in the continuation of box C

Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 October 2003

Date of mailing of the international search report

29/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kempf, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 03/01639

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 509 (P-1612), 13 September 1993 (1993-09-13) & JP 05 133932 A (NGK INSULATORS LTD), 28 May 1993 (1993-05-28) abstract -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 03/01639

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 1167957	A	02-01-2002	JP	2002005883 A	09-01-2002
			JP	2002243692 A	28-08-2002
			EP	1167957 A2	02-01-2002
			US	2002017461 A1	14-02-2002
EP 0961115	A	01-12-1999	JP	11337519 A	10-12-1999
			EP	0961115 A2	01-12-1999
			US	6334946 B1	01-01-2002
JP 11326273	A	26-11-1999	NONE		
JP 05133932	A	28-05-1993	JP	3020689 B2	15-03-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 03/01639

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 GOIN27/419

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 GOIN

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 167 957 A (RIKEN KK) 2. Januar 2002 (2002-01-02) Zusammenfassung Seite 4, Zeile 24 -Seite 5, Zeile 51; Abbildung 1	1-15
A	EP 0 961 115 A (NGK SPARK PLUG CO) 1. Dezember 1999 (1999-12-01) Zusammenfassung Seite 3, Zeile 26 -Seite 4, Zeile 14; Abbildung 3	1-15

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
21. Oktober 2003	29/10/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Kempf, G

INTERNATIONALER FORSCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 03/01639

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 02, 29. Februar 2000 (2000-02-29) & JP 11 326273 A (TOYOTA MOTOR CORP; NGK INSULATORS LTD), 26. November 1999 (1999-11-26) Zusammenfassung ----	1-15
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 509 (P-1612), 13. September 1993 (1993-09-13) & JP 05 133932 A (NGK INSULATORS LTD), 28. Mai 1993 (1993-05-28) Zusammenfassung ----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 03/01639

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1167957	A	02-01-2002	JP 2002005883 A JP 2002243692 A EP 1167957 A2 US 2002017461 A1		09-01-2002 28-08-2002 02-01-2002 14-02-2002
EP 0961115	A	01-12-1999	JP 11337519 A EP 0961115 A2 US 6334946 B1		10-12-1999 01-12-1999 01-01-2002
JP 11326273	A	26-11-1999	KEINE		
JP 05133932	A	28-05-1993	JP 3020689 B2		15-03-2000